

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192910

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 3/00  
C08L 83/04  
C09D 11/10  
C09D177/00  
C09D179/08  
C09D183/04  
C09D201/00

(21)Application number : 2001-396682

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : ONOSE KATSUHIRO  
HIRATA TOMOHIRO  
KANEKO SUSUMU

## (54) RESIN COMPOSITION AND FILM FORMING MATERIAL THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having an improved reliability by reducing the amount of an oozed defoaming agent around a resin film, and to provide a resin film thereof.

SOLUTION: This resin composition having a thixotropic property is obtained by a treatment wherein a solvent treating liquid, an inorganic filler and a defoaming agent are heated and dispersed into a resin solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin constituent which the resin solution was made to carry out heating distribution of solvent processing liquid, an inorganic filler, and the defoaming agent, and was processed.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 whose resin in a resin solution is polyimide resin, polyamidoimide resin, polyamide resin or denatured polyimide resin, polyamidoimide resin, or polyamide resin.

[Claim 3] The resin constituent according to claim 1 or 2 whose solvent processing liquid is a silicone oligomer solution which has two or more siloxane repeat units, and has one or more functional groups which react to an end with the hydroxyl group of an inorganic filler front face, and by which three-dimension bridge formation was carried out.

[Claim 4] The resin constituent of claim 1 - 3 any 1 term publication whose kinematic viscosity of the silicone oligomer solution by which three-dimension bridge formation was carried out is 1.55 or more mPa-s in 20% of solid content among a gamma-butyrolactone solvent.

[Claim 5] The resin constituent of claim 1 - 4 any 1 term publication whose solvent processing liquid is 0.1 weight section - 10 weight section in a part for a solvent processing liquid-solid form to the inorganic filler 100 weight section.

[Claim 6] The coat formation ingredient containing a resin constituent claim 1 - given in 6 any 1 terms.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the coat formation ingredient containing the resin constituent and it suitable for the methods of application, such as a screen printer, a dispenser, and a spin coater, which have thixotropy nature.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, in the field of electronic parts, polyimide resin, polyamidoimide resin, polyamide resin, etc. are used instead of the epoxy resin as resin which is excellent in thermal resistance, an electrical property, and moisture resistance from the correspondence to a miniaturization, thin-shape-izing, and improvement in the speed. These resin has upright resin structure, and when it uses for a thin film base material, the base material after hardening is large, and curvature and the hardening film lack in flexibility, and while it is inferior to flexibility, they have a title. Then, in order to improve low curvature nature and flexibility, \*\*\*\* and the denatured polyamidoimide resin (a Japanese-Patent-Application-No. No. 244066 [ 60 to ] official report, JP,8-12763,A, JP,7-196798,A) formed into the low elastic modulus are proposed are good in resin.

**[0003]** Although the inorganic filler was directly distributed in order to give thermal resistance to these resin, and to give the workability at the time of spreading, and the configuration holdout after spreading for the amount epoxy resin of macromolecules again, it was not desirable in respect of printing nature or workability. Moreover, since the resin solution was made to distribute an inorganic filler in the state of direct fine particles, there was a problem which inorganic fillers condense secondarily.

**[0004]** Conventionally, as the technique of raising the dispersibility of an inorganic filler, there is a method of using \*\* Li and the inorganic filler which processed the front face beforehand for processing agents other than the mechanical process approaches, such as 3 rolls and a filter, such as a coupling agent. However, the surface treatment inorganic filler had high cost, and since the class of surface treatment inorganic filler marketed was also restricted very much, it was difficult [ it ] to choose the surface treatment inorganic filler suitable for various resin combination.

**[0005]** Moreover, when processing an inorganic filler, after being immersed or spraying an inorganic filler with a spray etc., stoving of it is usually carried out to the diluted solution of a processing agent. There are the following two problems in this desiccation process. One is a coupling agent's oligomerizing on the front face of a processing inorganic filler, and forming a physical adsorption layer in it. Since an inorganic filler condenses another, it is forming an uneven processing layer and it is necessary to pulverize it at the time of the combination to a resin solution etc. It is because such a physical adsorption layer and an uneven processing layer reduce the adhesive property of an interface and are inconvenient, when coat formation is carried out.

**[0006]** Moreover, although a silicone system defoaming agent is used in order to raise the entrainment of the bubble at the time of screen-stencil, and the bubble omission nature after film formation when the method of application using a screen printer is used, a silicone system

defoaming agent oozes out during hardening at a film front face or a film periphery, and the problem which does a bad influence at the time of adhesion processing of the circuit by subsequent resin etc. generates it. Furthermore, when a non-silicone nature defoaming agent is used independently, the entrainment of the bubble at the time of screen-stencil and the bubble omission nature after film formation fall. Moreover, if a silicone system defoaming agent is used, a silicone system defoaming agent oozes out to a film front face or a film periphery at the time of hardening, at the time of the closure of components and the adhesion of a circuit which are carried out to a subsequent process, HAJIKI etc. will occur, or there will be a problem of adhesion falling, and the dependability of a product will fall at it.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention raises the entrainment nature of the bubble at the time of printing, and the bubble omission nature after printing, and aims at offering the coat formation ingredient containing the resin constituent and it which reduced the defoaming agent which oozes out to the hardening film and a hardening film periphery.

[0008]

[The means for solving invention] This invention offers the coat formation ingredient containing the resin constituent which the resin solution was made to carry out heating distribution of solvent processing liquid, an inorganic filler, and the defoaming agent, and was processed, and the resin constituent concerned.

[0009] This invention moreover, in the solution of the silicone oligomer which has two or more siloxane repeat units, and has one or more functional groups which react to an end with the hydroxyl group of an inorganic filler front face and by which three-dimension bridge formation was carried out beforehand The solvent processing liquid which added the inorganic filler which processed the front face Polyimide resin, [0010] also about the coat formation ingredient containing the resin constituent concerned which has the thixotropy nature which it makes it come to distribute in the resin solution containing polyamidoimide resin, polyamide resin or denatured polyimide resin, polyamidoimide resin, or polyamide resin Setting to this invention, a resin solution means the solution which dissolved or diluted resin to solvents, such as gamma-butyrolactone. As a solvent, the boiling points, such as carbitol, carbitol acetate, butyl carbitol, butyl carbitol acetate, diethyl carbitol, dimethyl carbitol, 3-methyl-3-methoxybutanol, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate, can use a solvent 150 degrees C or more. Thermosetting or thermoplastic resin can be mentioned as resin in the resin solution in this invention. As thermoplastics, phenoxy resin, acrylic resin, etc. are desirable. Moreover, as thermosetting resin, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, polyamidoimide resin, polyamide resin, etc. are desirable. The polyimide resin from a viewpoint of thermal resistance or electrical characteristics, polyamidoimide resin, or polyamide resin is the most desirable.

[0011] Moreover, you may denaturalize that the resin in a resin solution is good of \*\*\*\* and a low elastic-modulus-ized component, and polyimide resin, denatured polyamidoimide resin, or denatured polyamide resin is used suitably.

[0012] Here, as \*\*\*\* and a low modulus-of-elasticity-ized component, silicone resin, polycarbonate resin, or polybutadiene can be mentioned, for example as it is good. As resin used for the resin solution in this invention, especially a desirable thing is polyamidoimide resin which denaturalized with polycarbonate resin.

[0013] The polyamidoimide resin which denaturalized with polycarbonate resin can make the 1,6-hexanediol system polycarbonate diol of \*\*\*\* and a low modulus-of-elasticity-ized component etc. usually able to react that it is good with carboxylic acids, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, and an adipic acid, can make the obtained dicarboxylic acid, the trivalent carboxylic acid which has the poly isocyanate and an acid-anhydride radical, or its derivative able to react, and can be obtained.

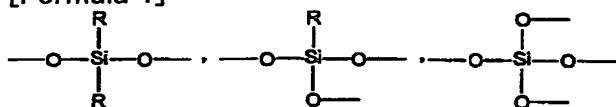
[0014] In this invention, solvent processing liquid means the silicone oligomer solution which has a coupling agent solution or two or more siloxane repeat units, and has one or more functional groups which react to an end with the hydroxyl group of an inorganic filler front face and by which three-dimension bridge formation was carried out beforehand. This solvent processing

liquid may contain the solvent, namely, it can be diluted and used for it.

[0015] Generally as a coupling agent, an epoxy silane system, an amino silane system, a cationic shiran system, a vinylsilane system, an acrylic silane system, mercapto silane systems, these multicomputer systems, etc. are [ a silane system coupling agent, a titanate system coupling agent, etc. ] in \*\* Li and a silane system KABBU ring agent. A coupling agent may use some kinds together. According to the coupling agent to be used, water, ethanol, etc. can be suitably used for the solvent of a coupling agent solution.

[0016] A siloxane \*\* Li return unit is two or more pieces, and, as for silicone oligomer, what has one or more functional groups which react to an end with the hydroxyl group on front faces of a base material, such as inorganic and organic fiber, or the hydroxyl group of an inorganic filler front face is desirable. Although there is especially no limit in molecular weight, a frame, etc. of silicone oligomer, about two to 70 thing has the desirable polymerization degree of a siloxane unit. The polymerization degree of a siloxane unit is convertible from the weight average molecular weight by GPC. What carried out three-dimension bridge formation beforehand is used for silicone oligomer in order to make \*\* Li \*\*\*\*\* printing nature and dispersibility discover. If the polymerization degree of the siloxane unit in this silicone oligomer is large, thermal resistance will fall that processing unevenness tends to happen.  $R_2SiO_{2/2}$  of 2 functionality, 3 functionality, and 4 functionality siloxane unit,  $RSiO_{3/2}$ , and  $SiO_{4/2}$  are following: [0017], respectively.

[Formula 1]



[0018] (— or [ that R is the same here ] — or it differs and organic radicals, such as a methyl group, an ethyl group, a phenyl group, and a vinyl group, are meant —) — structure [ like ] is meant.

[0019] There is especially no limit, and the base material of silicone oligomer, the hydroxyl group of an inorganic filler front face, and the functional groups that react are general functional groups, such as an alkoxyl group and a silanol group, and it deals in them. Moreover, as for silicone oligomer, it is desirable to contain one or more kinds of siloxane units of three or more functionality in intramolecular, and also it is more desirable in 4 functionality siloxane unit being more than 15mol% of the whole silicone oligomer. Although silicone oligomer has carried out three-dimension bridge formation beforehand, the thing made to react to extent which will not be in the gel state before combination for solvent processing liquid and other resin constituent components is used for it. For that, it can adjust by changing reaction temperature, reaction time, an oligomer presentation ratio, a class, an amount of a catalyst, etc. It is desirable to be able to mention an acetic acid, a hydrochloric acid, a maleic acid, a phosphoric acid, etc., and to compound in these acidic solutions as a catalyst for compounding silicone oligomer. An above-mentioned coupling agent can be added in the synthetic process of silicone oligomer.

[0020] As a solvent in the case of diluting and using solvent processing liquid Preferably An ether system solvent, for example, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, triethylene glycol wood ether, Triethylene glycol diethylether, sulfur solvent For example, dimethyl sulfoxide, diethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, A sulfolane, ester solvent, for example, gamma1 butyrolactone, cellosolve acetate, It is independent, or ketone solvent, for example, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, an aromatic hydrocarbon system solvent, for example, toluene, a xylene, etc. can be mentioned, and two or more kinds of these can be used, combining them. moreover, there is especially no limit and, as for the solid content concentration of solvent processing liquid, the class of processing agent, the coating weight to an inorganic filler, etc. should boil it — Li — although it can change suitably, 0.1 % of the weight – 50% of the weight of the range is desirable. 0.1-% of the weight \*\* Li — if few, it will be hard to discover the effectiveness of a processing agent, and if [ than 50 % of the weight ] more, thermal resistance etc. will tend to fall.

[0021] the amount of the solvent processing liquid at the time of compounding the resin

constituent of this invention -- the inorganic filler 100 weight section -- receiving -- a part for a solvent processing liquid-solid form -- 0.1 weight section - 10 weight section -- it is -- further -- desirable -- 0.1 weight section - 5 weight section -- it is 3 weight sections - 5 weight section most preferably. When solvent processing liquid is added more than 10 weight sections, adhesion with an under-filling agent or liquefied encapsulant falls.

[0022] Various whiskers, such as a calcium carbonate, an alumina, titanium oxide, a mica, aluminum carbonate, an aluminum hydroxide, a magnesium silicate, an aluminum silicate, fused silica, a crushing silica, fumed silica, a barium sulfate, a glass staple fiber, boric-acid aluminum, and silicon carbide, etc. can be used for the inorganic filler used for the resin constituent of this invention. Moreover, some kinds of these may be used together and neither loadings nor especially the rate of a compounding ratio is also limited.

[0023] As a defoaming agent used for the resin constituent of this invention, the silicone system defoaming agent and non-silicone system defoaming agent which are usually used can be used. Moreover, some kinds of defoaming agents may be used together.

[0024] As a silicone system defoaming agent, for example KS-602A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), KS-603 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), KS-608 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), FA600 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), BYK-A506 (made in big KEMI Japan, Inc.), BYK-A525 (made in big KEMI Japan, Inc.), and BYK-A530 (made in big KEMI Japan, Inc.) can be mentioned.

[0025] Moreover, as a non-silicone system defoaming agent, BYK-A500 (made in big KEMI Japan, Inc.), BYK-A500 (made in big KEMI Japan, Inc.), BYK-A501 (made in big KEMI Japan, Inc.), BYK-A515 (made in big KEMI Japan, Inc.), BYK-A555 (made in big KEMI Japan, Inc.), etc. can be mentioned.

[0026] Although loadings and the rate of a compounding ratio of a defoaming agent can be changed timely in consideration of the bubble entrainment nature and bubble omission nature at the time of screen-stencil, they are 0.5 % of the weight - 6% of the weight of the range preferably to the sum total weight of all the components at the time of compounding the resin constituent of this invention preferably to 0.1 % of the weight - 20% of the weight of the range, and a pan. 0.1-% of the weight \*\* Li -- if low, it will be hard to discover the effectiveness of a defoaming agent, and if [ than 20 % of the weight ] more, thermal resistance, moisture resistance, etc. will tend to fall.

[0027] Although the temperature which carries out heating distribution of solvent processing liquid, an inorganic filler, and the defoaming agent can be suitably changed into the resin solution of this invention in consideration of a distributed condition, the range of 30 degrees C - 100 degrees C is desirable, and the range which is 40 degrees C - 60 degrees C is especially desirable. If lower than 30 degrees C, a defoaming agent will ooze, \*\* will become large, there is an inclination which an inorganic filler will condense if higher than 100 degrees C, and un-arranging arises.

[0028] In the resin constituent of this invention, coloring agents, such as surfactants, such as epoxy resins and a leveling agent, a color, or a pigment, a thermostabilizer, an antioxidant, a flame retarder, and lubricant can also be added if needed, such as raising the workability at the time of coating, and the film property before and behind coat formation. Moreover, the resin constituent of this invention is suitably used as a coat formation ingredient.

[0029] The resin constituent of this invention can be used also for the interlayer insulation film in the varnish for sheets combined with base materials, such as a varnish for for example, the overcoat material for electronic parts, a liquefied sealing agent, and enameled wires, a sinking-in varnish for electric insulation, a casting varnish, a mica, and glass fabrics, the varnish for MCL laminates, the varnish for friction materials, the printed circuit board field, etc., a surface protective coat, a solder resist layer, a glue line, etc. and electronic parts, such as a semiconductor device, and is suitably used as a coat formation ingredient.

[0030] Generally the resin constituent of this invention has good thixotropy nature. Here, thixotropy nature is E mold viscometer and means that the viscosity ratios of 5rpm/20rpm are 1.1 or more ratios.

[0031] By carrying out heating mixing of the defoaming agent with solvent processing liquid, the

defoaming agent which oozes out at the resin coat edge is reduced, and the resin constituent and its resin coat of this invention have the effectiveness which was [ dependability / workability, ] excellent by the amount of HAJIKI becoming small at a subsequent process at the time of the closure of components, or adhesion of a circuit.

[0032] The resin constituent for screen-stencil and coat formation ingredient of this invention have the property which was excellent in the above, and are used suitable for the interlayer insulation film in the sinking-in varnish for varnish electric insulation for the overcoat material for electronic parts, a liquefied sealing agent, and enameled wires, the varnish for laminates, the varnish for friction materials, the printed circuit board field, etc., a surface protective coat, the solder-resist film, a glue line, etc. and electronic parts, such as a semiconductor device.

[0033]

[Example] Although an example explains this invention below at a detail, in any semantics, this invention is not limited to these.

[0034] Plaque cel CD-220 (trade name of Daicel Chemical Industries, Ltd. make and 1,6-hexanediol system polycarbonate diol) 2000.0g (100 mols), the 292.0 g (2.00 mols) adipic acid, and the 114.6 g xylene were put into the 3l. 4 opening flask equipped with example 1 agitator, a cooling pipe with an oil separator, nitrogen installation tubing, and a thermometer, and it mixed. Removing the condensation water which carries out a byproduction, carried out the temperature up of the reaction mixture to 200 degrees C, it was made to react at 200 degrees C for 2 hours, and dicarboxylic acid A of acid-number 49.7 KOHmg/g was obtained.

[0035] Next, after putting dicarboxylic acid A 541.44g (0.24 mols) and 760.56g of gamma-butyrolactone obtained by 4 and 4'-JIFE 2 RUMETAN diisocyanate 150.0g (0.60 mols), 69.12g (0.36 mols) of trimellitic anhydride, and said composition into the 2l. 4 opening flask equipped with an agitator, a cooling pipe, nitrogen installation tubing, and a thermometer and carrying out a temperature up to it to 160 degrees C, it was made to react for 3 hours and the resin of number average molecular weight 12,000 was obtained. The obtained resin was diluted with gamma-butyrolactone and the polycarbonate denaturation polyamidoimide resin solution of 40 % of the weight of nonvolatile matters was obtained. In addition, the mole ratio of trimellitic anhydride / dicarboxylic acid A was 0.6/0.4.

[0036] After mixing the solution, 1.1g of phosphoric acids, and 55.6g of distilled water which blended dimethoxy dimethylsilane 72g, tetramethoxy silane 72g, and methanol 36g with the glass flask equipped with churning equipment, the capacitor, and the thermometer, it agitated at 50 degrees C for 8 hours, and silicone oligomer was compounded. The polymerization degree of the siloxane unit of the obtained silicone oligomer was 23. Gamma-butyrolactone was added to this silicone oligomer solution, and solvent processing liquid of 20 % of the weight of solid content was produced.

[0037] As opposed to the pitch 100 weight section of the obtained polycarbonate denaturation polyamidoimide resin solution A barium sulfate ( trade name by Sakai Chemical Industry Co., Ltd.: B-30) 20 weight sections, A silicone system defoaming agent ( trade name by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.: KS-603) Three weight sections, Solvent processing liquid is blended so that it may become the solid content 10 weight section to a barium sulfate. Add solvents, such as gamma-butyrolactone, if needed, stir at 50 degrees C for 1 hour, and the pitch 100 weight section of a polycarbonate denaturation polyamidoimide resin solution is received further. 20 weight sections were added, Ep-1004 (the trade name by oil-ized shell epoxy incorporated company, the bisphenol A mold epoxy resin) was stirred for 1 hour, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0038] Except having made the addition of a silicone system defoaming agent into 1 weight section in example 2 example 1, the completely same actuation as an example 1 was performed, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0039] Except having made the addition of 1 weight section and a non-silicone system defoaming agent (big KEMI Japan [, Inc. ] trade name: BYK-A555) into 5 weight sections for the addition of a silicone system defoaming agent in example 3 example 1, the completely same actuation as an example 1 was performed, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0040] As opposed to the pitch 100 weight section of the polycarbonate denaturation

polyamidoimide resin solution obtained like example of comparison 1 example 1 The barium-sulfate 20 weight section and solvent processing liquid are blended so that it may become the solid content 10 weight section to a barium sulfate. Add solvents, such as gamma-butyrolactone, if needed, stir at 50 degrees C for 1 hour, and the pitch 100 weight section of a polycarbonate denaturation polyamidoimide resin solution is received further. Three weight sections were added for the silicone system defoaming agent, 20 weight sections were added for Ep-1004, it stirred for 1 hour, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0041] Except having considered as the addition 1 weight section of a silicone system defoaming agent in the example 1 of example of comparison 2 comparison, the completely same actuation as an example 1 was performed, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0042] Except having considered as the addition 1 weight section of a silicone system defoaming agent, and the addition 5 weight section of a non-silicone system defoaming agent in the example 1 of example of comparison 3 comparison, the completely same actuation as an example 1 was performed, and the polyamidoimide resin paste was obtained.

[0043] The property of the polyamidoimide resin paste obtained in an above-mentioned example and the above-mentioned example of a comparison and a polyamidoimide resin constituent was measured by the following approach, and the result was shown in the table.

[0044] On the glass plate of 2mm of film periphery HAJIKI nature, print the obtained polyamidoimide resin paste with a printing machine ( trade name by new long incorporated company: LS-34GX), and the mesh version (Made in Murakami 150 meshes), and 10mm angle is printed by print-speed 100 mm/sec. Color check liquid ("super check UP-ST" by Marktec, Inc.) is sprayed on the polyamidoimide resin coat obtained by carrying out heat hardening for 60 minutes at 120 degrees C under the air ambient atmosphere for 2 seconds. After leaving it for 30 minutes at the room temperature in an air ambient atmosphere, the amount of HAJIKI of the polyamidoimide resin coat periphery on a glass plate was measured with the omnipotent projector (one 50 times the scale factor by NIKON CORP. of this). (The amount of HAJIKI is shown by the distance (mm) from the membrane end section to the color check liquid at the time of HAJIKI arising in color check liquid with a defoaming agent)

[0045]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
消泡剤 添加量	シリコン系	3	0.5	1	3	0.5	1
	非シリコン系	0	0	5	0	0	5
消泡剤加熱混合 有無		有り	有り	有り	無し	無し	無し
ハジキ量 (mm)		0.53	0.11	0.10	2.03	1.25	1.43
チキソトロピー性		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

チキソトロピー性：E型粘度計（東機産業社製、RE80U型）を用いて、25℃で試料0.5mlについて粘度を測定した。

[0046] when the resin constituent of examples 1-3 carried out heating mixing of the defoaming agent, it became clear to have the effectiveness which was [ that the amount of HAJIKI is alike and ] small, and was excellent compared with the resin constituent of the examples 1-3 of a comparison from the above result.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192910

(P2003-192910A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 8
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	
177/00		177/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-396682(P2001-396682)

(22) 出願日 平成13年12月27日 (2001.12.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 小野瀬 勝博

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 平田 知広

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料

(57) 【要約】

【課題】 樹脂膜周辺部に滲み出す消泡剤を低減させ信頼性を向上させた樹脂組成物及びその樹脂被膜を提供する。

【解決手段】 樹脂溶液に溶剤処理液と無機フィラー及び消泡剤を加熱分散させて処理した、チキソトロピー性を有する樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂溶液に溶剤処理液と無機フィラー及び消泡剤を加熱分散させて処理した樹脂組成物。

【請求項 2】 樹脂溶液中の樹脂が、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂若しくはポリアミド樹脂又は変性されたポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂若しくはポリアミド樹脂である、請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 溶剤処理液が、シロキサン繰り返し単位を 2 個以上有し、末端に無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を 1 個以上有する、3 次元架橋されたシリコーンオリゴマー溶液である、請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 3 次元架橋されたシリコーンオリゴマー溶液の動粘度が、 $\gamma$ -ブチロラクトン溶媒中、固形分 20% で 1.5 mPa・s 以上である、請求項 1～3 いずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 溶剤処理液が、無機フィラー 100 重量部に対して溶剤処理液固形分で 0.1 重量部～10 重量部である、請求項 1～4 いずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～6 いずれか 1 項記載の樹脂組成物を含む、被膜形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スクリーン印刷機、ディスペンサ、及びスピンコート等の塗布方法に適した、チキソトロピー性を有する樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の分野においては、小型化、薄型化、高速化への対応から、耐熱性、電気特性及び耐湿性に優れる樹脂としてエポキシ樹脂に代わり、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂等が使用されている。これらの樹脂は、樹脂構造が剛直であり、薄膜基材に用いた場合、硬化後の基材が大きく反り、硬化膜は柔軟性に欠け、屈曲性に劣る問題がある。そこで、低反り性、柔軟性を改善するために、樹脂を可とう化及び低弾性率化した変性されたポリアミドイミド樹脂（特願昭60-244066号公報、特開平8-12763号公報、特開平7-196798号公報）が提案されている。

【0003】これら樹脂に、耐熱性を付与するために、高分子量エポキシ樹脂を、また、塗布時の作業性及び塗布後の形状保持性を付与するために、無機フィラーを直接分散させているが、印刷性や作業性の点で好ましくなかった。また、無機フィラーを、直接粉体状態で樹脂溶液に分散させているため、無機フィラー同士が二次凝集する問題があった。

【0004】従来、無機フィラーの分散性を向上させる手法としては、3本ロールやろ過器等の機械的処理方法の他に、カップリング剤等の処理剤により、予め表面を

処理した無機フィラーを用いる方法がある。しかしながら、表面処理無機フィラーはコストが高く、市販されている表面処理無機フィラーの種類も非常に限られているため、各種樹脂配合に適した表面処理無機フィラーを選択するのは困難であった。

【0005】また、無機フィラーを処理する場合、通常は、処理剤の希釈溶液に、無機フィラーを浸漬するか、またはスプレー等により噴霧した後、加熱乾燥させる。この乾燥工程には、次の2つの問題がある。一つは、処理無機フィラーの表面にカップリング剤がオリゴマー化して、物理的吸着層を形成することである。もう一つは、無機フィラーが凝集するため、不均一な処理層を形成することであり、樹脂溶液等への配合時に微粉砕する必要がある。こうした物理的吸着層や不均一な処理層は、被膜形成した場合に界面の接着性を低下させ、不都合だからである。

【0006】また、スクリーン印刷機を用いた塗布方法を用いた場合、スクリーン印刷時の泡の巻込みや、膜形成後の泡抜け性を向上させるため、シリコーン系消泡剤が使用されるが、シリコーン系消泡剤は、硬化中に膜表面や膜周辺部に滲み出し、その後の樹脂等による回路の接着加工時に悪影響を及ぼす問題が発生する。さらに、非シリコーン系消泡剤を単独で使用した場合には、スクリーン印刷時の泡の巻込みや膜形成後の泡抜け性が低下する。また、シリコーン系消泡剤を使用すると、硬化時に膜表面や膜周辺部にシリコーン系消泡剤が滲み出し、その後の工程に行われる部品の封止や回路の接着時にハジキ等が発生したり、密着性が低下する等の問題があり、製品の信頼性が低下する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、印刷時の泡の巻込み性と印刷後の泡抜け性を向上させ、硬化膜及び硬化膜周辺部に滲み出す消泡剤を低減させた樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料を提供することを目的とする。

## 【0008】

【発明を解決するための手段】本発明は、樹脂溶液に溶剤処理液と無機フィラー及び消泡剤を加熱分散させて処理した樹脂組成物及び当該樹脂組成物を含む被膜形成材料を提供するものである。

【0009】また、本発明は、シロキサン繰り返し単位を 2 個以上有し、末端に無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を 1 個以上有する、予め 3 次元架橋されたシリコーンオリゴマーの溶液中で、表面を処理した無機フィラーを添加した溶剤処理液を、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂若しくはポリアミド樹脂又は変性されたポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂若しくはポリアミド樹脂を含む樹脂溶液中に分散させてなる、チキソトロピー性を有する当該樹脂組成物を含む被膜形成材料にも関する

【0010】本発明において、樹脂溶液とは、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の溶媒に樹脂を溶解又は希釈した溶液をいう。溶媒としては、カルピトール、カルピトールアセテート、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、ジエチルカルピトール、ジメチルカルピトール、3メチル3メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の、沸点が150℃以上の溶媒を用いることができる。本発明における樹脂溶液中の樹脂としては、熱硬化性又は熱可塑性の樹脂を挙げることができる。熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂等が好ましい。また、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂等が好ましい。耐熱性や電気的特性の観点から、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂若しくはポリアミド樹脂が、最も好ましい。

【0011】また、樹脂溶液中の樹脂は、可とう化及び低弾性率化成分で変性されていてもよく、変性されたポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はポリアミド樹脂が好適に用いられる。

【0012】ここで、可とう化及び低弾性率化成分としては、例えば、シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、又はポリブタジエンを挙げることができる。本発明における樹脂溶液に用いられる樹脂として、特に好ましいのは、ポリカーボネート樹脂で変性されたポリアミドイミド樹脂である。

【0013】ポリカーボネート樹脂で変性されたポリアミドイミド樹脂は、通常、可とう化及び低弾性率化成分の1, 6-ヘキサジオール系ポリカーボネートジオール等を、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸等のカルボン酸と反応させ、得られたジカルボン酸と、ポリイソシアネート及び酸無水物基を有する3価のカルボン酸若しくはその誘導体とを反応させて得ることができる。

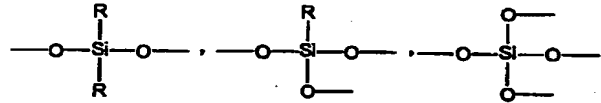
【0014】本発明において、溶剤処理液とは、カップリング剤溶液又はシロキサン繰返し単位を2個以上有し、末端に無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を1個以上有する、予め3次元架橋されたシリコンオリゴマー溶液をいう。該溶剤処理液は、溶剤を含んでいてもよく、すなわち希釈して用いることができる。

【0015】カップリング剤としては、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等があり、シラン系カップリング剤には、一般に、エポキシシラン系、アミノシラン系、カチオンシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系等がある。カップリング剤は数種類を併用してもよい。カップリング剤溶液の溶媒は、用いるカップリング剤に応じて、水及びエタノール等を適宜用いることができる。

【0016】シリコンオリゴマーは、シロキサン繰返し単位が2個以上で、末端に無機、有機繊維等の基材表面の水酸基あるいは無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を1個以上有するものが好ましい。シリコンオリゴマーの分子量や骨格等に特に制限はないが、シロキサン単位の重合度が、2~70程度のものが好ましい。シロキサン単位の重合度は、GPCによる重量平均分子量から換算することができる。シリコンオリゴマーは、より優れた印刷性や分散性を発現させるため、予め3次元架橋したものを使用する。該シリコンオリゴマー中のシロキサン単位の重合度が大きいと、処理むらが起こりやすく耐熱性が低下する。2官能性・3官能性・4官能性シロキサン単位の $R_2SiO_2/2$ 、 $RSiO_3/2$ 、 $SiO_4/2$ は、それぞれ以下：

【0017】

【化1】



【0018】（ここで、Rは、同じであるか又は異っており、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基等の有機基を意味する）のような構造を意味する。

【0019】シリコンオリゴマーの基材や、無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基は、特に制限はなく、アルコキシ基やシラノール基等の一般的な官能基でありうる。また、シリコンオリゴマーは、分子内に3官能性以上のシロキサン単位を1種類以上含有していることが好ましく、更には4官能性シロキサン単位がシリコンオリゴマー全体の15mol%以上であるとより好ましい。シリコンオリゴマーは、予め3次元架橋しているものであるが、溶剤処理液と他の樹脂組成物成分との配合前にゲル状態とならない程度に反応させたものを用いる。このためには、反応温度、反応時間、オリゴマー組成比及び触媒の種類や量等を変更することによって調整することができる。シリコンオリゴマーを合成するための触媒としては、酢酸、塩酸、マレイン酸、リン酸等を挙げることができ、これらの酸性溶液中で合成することが好ましい。シリコンオリゴマーの合成工程においては、上述のカップリング剤を添加することができる。

【0020】溶剤処理液を希釈して用いる場合の溶剤としては、好ましくはエーテル系溶媒、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、含硫黄系溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、エステル系溶媒、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸セロソルブ、ケトン系溶媒、例えば、シクロヘキサノン、メチル

エチルケトン、芳香族炭化水素系溶媒、例えば、トルエン、キシレン等を挙げることができ、これらを単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。また、溶剤処理液の固形分濃度は特に制限はなく、処理剤の種類や無機フィラーへの付着量等により適宜変更できるが、0.1重量%~50重量%の範囲が好ましい。0.1重量%より少ないと処理剤の効果は発現しにくく、50重量%より多いと耐熱性等が低下しやすい。

【0021】本発明の樹脂組成物を合成する際の溶剤処理液の量は、無機フィラー100重量部に対して溶剤処理液固形分で0.1重量部~10重量部であり、さらに好ましくは0.1重量部~5重量部、最も好ましくは3重量部~5重量部である。溶剤処理液を10重量部以上添加した場合は、アンダーフィル剤や液状封止剤との密着性が低下する。

【0022】本発明の樹脂組成物に用いられる無機フィラーは、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、熔融シリカ、破碎シリカ、ヒュームドシリカ、硫酸バリウム、ガラス短繊維やホウ酸アルミニウムや炭化ケイ素等の各種ウイスカ等を用いることができる。また、これらを数種類併用しても良く、配合量や配合比率も特に限定するものではない。

【0023】本発明の樹脂組成物に用いられる消泡剤としては、通常用いられるシリコン系消泡剤、非シリコン系消泡剤を用いることができる。また、数種類の消泡剤を併用してもよい。

【0024】シリコン系消泡剤としては、例えば、KS-602A（信越化学工業株式会社製）、KS-603（信越化学工業株式会社製）、KS-608（信越化学工業株式会社製）、FA600（信越化学工業株式会社製）、BYK-A506（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A525（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A530（ビッケミー・ジャパン株式会社製）を挙げることができる。

【0025】また、非シリコン系消泡剤としては、BYK-A500（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A500（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A501（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A515（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-A555（ビッケミー・ジャパン株式会社製）等を挙げることができる。

【0026】消泡剤の配合量や配合比率は、スクリーン印刷時の泡巻込み性や泡抜け性を考慮して適時変更できるが、好ましくは本発明の樹脂組成物を合成する際の全ての成分の合計重量に対し0.1重量%~20重量%の範囲、さらに好ましくは0.5重量%~6重量%の範囲である。0.1重量%より低いと消泡剤の効果が発現しにくく、20重量%より多いと耐熱性や耐湿性等が低下

しやすい。

【0027】本発明の樹脂溶液に溶剤処理液と無機フィラー及び消泡剤を加熱分散させる温度は、分散状態を考慮して適宜変更できるが、30℃~100℃の範囲が好ましく、40℃~60℃の範囲が、特に好ましい。30℃より低いと消泡剤の滲み出しが大きくなり、100℃より高いと無機フィラーが凝集する傾向があり、不都合が生じる。

【0028】本発明の樹脂組成物には、塗工時の作業性及び被膜形成前後の膜特性を向上させる等、必要に応じて、エポキシ樹脂類、レベリング剤等の界面活性剤類、染料又は顔料等の着色剤類、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、滑剤を添加することもできる。また、本発明の樹脂組成物は、被膜形成材料として好適に用いられる。

【0029】本発明の樹脂組成物は、例えば、電子部品用オーバーコート材、液状封止材、エナメル線用ワニス、電気絶縁用含浸ワニス、注型ワニス、マイカ、ガラスクロス等の基材と組み合わせたシート用ワニス、MCL積層板用ワニス、摩擦材料用ワニス、プリント基板分野などにおける層間絶縁膜、表面保護膜、ソルダレジスト層、接着層などや、半導体素子などの電子部品にも使用でき、被膜形成材料として好適に用いられる。

【0030】本発明の樹脂組成物は、一般に良好なチキソトロピー性を有する。ここで、チキソトロピー性とは、E型粘度計で、5rpm/20rpmの粘度比が、1.1以上の比率であることを意味する。

【0031】本発明の樹脂組成物及びその樹脂被膜は、消泡剤を溶剤処理液と加熱混合することにより、樹脂皮膜端部に滲み出す消泡剤が低減され、その後の工程で部品の封止や回路の接着時にハジキ量が小さくなり、作業性、信頼性等、優れた効果を有するのである。

【0032】本発明のスクリーン印刷用樹脂組成物及び被膜形成材料は、上記の優れた特性を有し、電子部品用オーバーコート材、液状封止材、エナメル線用ワニス電気絶縁用含浸ワニス、積層板用ワニス、摩擦材料用ワニス、プリント基板分野などにおける層間絶縁膜、表面保護膜、ソルダレジスト膜、接着層などや、半導体素子などの電子部品に好適に用いられる。

【0033】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、いかなる意味においても、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】実施例1

攪拌機、油分分離機付冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた3リットルの四つ口フラスコに、ブラクセルCD-220（ダイセル化学工業（株）製、1,6-ヘキサジオール系ポリカーボネートジオールの商品名）2000.0g（100モル）、アジピン酸292.0g

（2.00モル）及びキシレン114.6gを入れて混合した。副生してくる縮合水を除去しながら、反応混合

物を200℃まで昇温し、200℃で2時間反応させ、  
酸価49.7KOHmg/gのジカルボン酸Aを得た。

【0035】次に、攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットルの四つ口フラスコに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート150.0g

(0.60モル)、トリメリット酸無水物69.12g

(0.36モル)及び前記合成で得られたジカルボン酸A541.44g(0.24モル)及びγ-ブチロラクトン760.56gを入れ、160℃まで昇温した後、

3時間反応させて、数平均分子量12,000の樹脂を得た。得られた樹脂をγ-ブチロラクトンで希釈し、不揮発分40重量%のポリカーボネート変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。なお、トリメリット酸無水物/ジカルボン酸Aのモル比は、0.6/0.4であった。

【0036】攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、ジメトキシジメチルシラン72g、テトラメトキシシラン72g及びメタノール36gを配合した溶液、リン酸1.1g及び蒸留水55.6gを混合した後、50℃で8時間攪拌し、シリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーのシロキサン単位の重合度は23であった。このシリコンオリゴマー溶液にγ-ブチロラクトンを加えて、固形分20重量%の溶剤処理液を作製した。

【0037】得られたポリカーボネート変性ポリアミドイミド樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して、硫酸バリウム(堺化学工業株式会社製 商品名:B-30)を20重量部、シリコン系消泡剤(信越化学工業株式会社製 商品名:KS-603)を3重量部、溶剤処理液を硫酸バリウムに対して固形分10重量部になるように配合し、必要に応じてγ-ブチロラクトン等の溶剤を加えて50℃で1時間攪拌し、更に、ポリカーボネート変性ポリアミドイミド樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して、Ep-1004(油化シェルエポキシ株式会社製 商品名:ビスフェノールA型エポキシ樹脂)を20重量部を加え、1時間攪拌してポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

#### 【0038】実施例2

実施例1においてシリコン系消泡剤の添加量を1重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行い、ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

#### 【0039】実施例3

実施例1においてシリコン系消泡剤の添加量を1重量部、非シリコン系消泡剤(ビッケミー・ジャパン株

式会社製 商品名:BYK-A555)の添加量を5重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行い、ポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

#### 【0040】比較例1

実施例1と同様にして得られたポリカーボネート変性ポリアミドイミド樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して、硫酸バリウム20重量部、溶剤処理液を硫酸バリウムに対して固形分10重量部になるように配合し、必要に応じてγ-ブチロラクトン等の溶剤を加えて50℃で1時間攪拌し、更に、ポリカーボネート変性ポリアミドイミド樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して、シリコン系消泡剤を3重量部、Ep-1004を20重量部を加え、1時間攪拌してポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

#### 【0041】比較例2

比較例1においてシリコン系消泡剤の添加量1重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

#### 【0042】比較例3

比較例1においてシリコン系消泡剤の添加量1重量部、非シリコン系消泡剤の添加量5重量部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【0043】上記の実施例及び比較例で得られたポリアミドイミド樹脂ペースト及びポリアミドイミド樹脂組成物の特性を下記の方法で測定し、結果を表に示した。

#### 【0044】膜周辺部ハジキ性

2mmのガラス板上に、得られたポリアミドイミド樹脂ペーストを印刷機(ニューロン株式会社製 商品名:LS-34GX)とメッシュ版(株式会社ムラカミ製 150メッシュ)で印刷速度100mm/secで10mm角を印刷し、空気雰囲気下で120℃で60分間加熱硬化して得られたポリアミドイミド樹脂被膜にカラーチェック液(マークテック株式会社製「スーパーチェック UP-ST」)を2秒間噴霧し、空気雰囲気中室温で30分間放置した後、万能投影機(ニコン株式会社製 倍率50倍)でガラス板上のポリアミドイミド樹脂被膜周辺部のハジキ量を測定した。(ハジキ量は、消泡剤によりカラーチェック液にハジキが生じた際の、膜端部からカラーチェック液までの距離(mm)で示される)

#### 【0045】

#### 【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
消泡剤 添加量	シリコン系	3	0.5	1	3	0.5	1
	非シリコン系	0	0	5	0	0	5
消泡剤加熱混合 有無		有り	有り	有り	無し	無し	無し
ハジキ量 (mm)		0.53	0.11	0.10	2.03	1.25	1.43
チキソトロピー性		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

チキソトロピー性：E型粘度計（東機産業社製、RE80U型）を用いて、25℃で試料0.5mlについて粘度を測定した。

【0046】以上の結果から、実施例1～3の樹脂組成物は、消泡剤を加熱混合することにより、比較例1～3\*

\*の樹脂組成物に比べハジキ量が格段に小さく、優れた効果を有することが明らかとなった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 9 D 179/08  
183/04  
201/00

C 0 9 D 179/08  
183/04  
201/00

Z

(72)発明者 金子 進

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム（参考） 4J002 BG021 CC031 CD001 CG001

CH081 CL001 CM041 CP022

CP032 DE136 DE146 DE236

DE246 DG046 DJ006 DJ016

DJ056 DK006 DL006 FA046

FD016 FD200 GH00 GJ00

GQ00 GQ01 GQ05 HA01

4J038 CG001 DH001 DJ001 DJ021

DJ051 DL032 HA216 HA286

HA376 HA436 HA446 HA546

KA06 KA08 MA07 MA09 MA15

NA04 NA14 NA21 PB09

4J039 AE08 AE09 AE11 BA13 BA15

BA16 BA18 BA20 BA21 BA22

BE12 BE16 BE23 BE33